

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04040713

ALUMINA SOL AND ITS PRODUCTION

PUB. NO.: 05-032413 JP 5032413 A]  
PUBLISHED: February 09, 1993 (19930209)  
INVENTOR(s): KIJIMUTA HITOSHI  
SUMITA KATSUTOSHI  
IWASAKI SATOSHI  
APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 03-214442 [JP 91214442]  
FILED: July 31, 1991 (19910731)  
INTL CLASS: [5] C01F-007/02; B01J-013/00; B41M-005/00  
JAPIO CLASS: 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 13.1  
(INORGANIC CHEMISTRY -- Processing Operations); 29.4  
(PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)  
JAPIO KEYWORD:R007 (ULTRASONIC WAVES)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 1072, Vol. 17, No. 321, Pg. 135, June  
18, 1993 (19930618)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an alumina sol capable of forming a transparent porous layer excellent in ink absorptivity when applied onto a substrate.

CONSTITUTION: An alumina sol which is a colloidal solution having  $\leq 250\text{nm}$  average particle diameter measured by a laser method characterized as follows is obtained. A colloidal solution in which secondary particles formed from aggregated primary particles of boehmite crystals are dispersed is subjected to dispersing treatment and the secondary particles prepared from the primary particles of the boehmite having  $\leq 60$  angstroms crystal thickness in the direction perpendicular to the (010) face are contained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-32413

(43) 公開日 平成5年(1993)2月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 7/02	J	9040-4G		
B 0 1 J 13/00	C	6345-4G		
B 4 1 M 5/00	B	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-214442

(22) 出願日 平成3年(1991)7月31日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 雫子牟田 等

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 篠田 勝俊

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 岩崎 聡

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 アルミナゾルおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 基材上に塗布したときにインクの吸収性に優れた透明な多孔質層を形成することができるアルミナゾルを得る。

【構成】 ベーマイト結晶の1次粒子が凝集した2次粒子がコロイド状に分散したコロイド溶液に、分散処理を施して、(010)面に垂直な方向の結晶厚さが60Å以上のベーマイト1次粒子が凝集してなる2次粒子を含むコロイド溶液であって、レーザー法による平均粒子直径が250nm以下であることを特徴とするアルミナゾルを得る。

## 【特許請求の範囲】

【特求項1】(010)面に垂直な方向の結晶厚さが60Å以上のペーマイト1次粒子が凝集してなる2次粒子を含むコロイド溶液であって、レーザー法による平均粒子直径が250nm以下であることを特徴とするアルミナゾル。

【請求項2】溶媒を除去してキセロゲルにしたときの平均細孔半径が40Å以上で、かつ、細孔半径が100Å以下の細孔容積が0.3cc/g以上である請求項1のアルミナゾル。

【請求項3】ペーマイト結晶の1次粒子が凝集した2次粒子がコロイド状に分散したコロイド溶液に、機械的手段により分散処理を施すことを特徴とするアルミナゾルの製造方法。

【請求項4】分散処理が、超音波分散機により行われる請求項3のアルミナゾルの製造方法。

【請求項5】請求項1または請求項2のアルミナゾルを基材上に塗布し、乾燥して得られる記録用シート。

【請求項6】アルミナゾルにバインダーを加え、基材上に塗布することを特徴とする請求項5の記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルミナゾルおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、各種学会、会議等のプレゼンテーション用として、従来のスライドプロジェクターにかわり、オーバーヘッドプロジェクター（以下OHPという）が用いられる機会が多くなっている。これらの透明なシートの印字、印刷は基材であるシートそれ自体に吸収性が無いため、一般の紙面上に行う印刷に比べ、印刷の速度や乾燥の面で特別な配慮が必要である。

【0003】例えば、OHPシートは、透明性とインク吸収性を兼ね備えたものであることが必要である。本発明者は、特開平2-276670号などにおいて、基材上に擬ペーマイトの多孔質層を有する記録シートを提案している。この記録シートでは、擬ペーマイト層がインクの吸収層となる。この層は、ペーマイト粒子を含むアルミナゾルをポリビニルアルコール等のバインダーとともに、基材上に塗布し、乾燥することによって得られる。ペーマイト粒子の大きさを適当なものとした場合は、透明でかつ吸収性の優れた、多孔質層が得られる。

【0004】アルミナゾルは、アルミン酸ナトリウム等の水溶液に硫酸アルミニウム水溶液等を加えて中和し、得られた凝集物に酸などを加えて解膠することによって製造されている。あるいは、アルミニウムのイソプロポキシドを加水分解して得られるアルミナ水和物を解膠して製造する方法も知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】擬ペーマイト多孔質層

は、インク中の色素について高い吸着性を有し、かつ、ペーマイト粒子が細かくそろったものを選択すれば透明性の良好なものが得られる。しかし、アルミナゾルを塗布乾燥して得られる多孔質層においては、吸収性の高いものほど、光の散乱が大きくなるという傾向があった。本発明は、インク吸収層の透明性とインク吸収性のいずれもが、特に良好な多孔質層を製造することのできる新規なアルミナゾルを提供することを目的とする。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】本発明は、(010)面に垂直な方向の結晶厚さが60Å以上のペーマイト1次粒子が凝集してなる2次粒子を含むコロイド溶液であって、レーザー法による平均粒子直径が250nm以下であることを特徴とするアルミナゾルを提供するものである。

【0007】本発明のアルミナゾルは、実質的に1次粒子が凝集してできた2次粒子からなるコロイド溶液である必要がある。1次粒子が単分散したようなゾルの場合、基材に塗布して得られる多孔質層が比較的緻密なものになり、記録シートに必要な吸収性を有さない。このような凝集状態は、希薄なコロイド溶液をコロジオン膜等に滴下して乾燥させたものを、透過型電子顕微鏡で観察することにより確認することができる。また、2次粒子を形成していない1次粒子が、部分的に含まれていても構わない。

【0008】1次粒子の(010)面に垂直な方向の結晶厚さは、60Å以上であることが必要で、この厚さが60Å未満の場合は、多孔質層に形成される細孔半径が小さくなり、インク中に含まれる色素を十分吸収できなくなるので好ましくない。この厚さが、70~100Åである場合は、さらに好ましい。150Åを超える場合は、多孔質層のヘイズが大きくなるおそれがあるので好ましくない。

【0009】ペーマイトは、斜方晶系に属する結晶で、層状の結晶構造を有する。層は、(010)面に平行である。1次粒子径は、粉末X線回折分析の(020)面のピークの回折角度 $2\theta$ と半値幅 $B$ から、シェラーの式( $t = 0.9\lambda / B \cos \theta$ )を使って求めることができる。この式において、 $\lambda$ はX線の波長である。

40 【0010】本発明のアルミナゾルは、レーザー法で測定したときの平均粒子直径が250nm以下であることが必要である。ペーマイト粒子からなるアルミナゾルの場合、ほとんどのペーマイト粒子は凝集して2次粒子を形成しているので、この平均粒子直径は実質的に2次粒子の大きさを表す。レーザー法で測定したときの平均粒子直径が、250nmを超える場合は、基材に塗布したときの散乱(ヘイズ)が大きくなるので不適当である。この平均粒子直径が小さいほど多孔質層のヘイズが小さくなるが、50nm以下の場合は、多孔質層の吸収性が不十分になるおそれがあるので好ましくない。レーザー

3

法による平均粒子直径が100~150nmの場合は、多孔質層のヘイズが少なく、かつ、多孔質層のインク吸収性も十分あるので好ましい。

【0011】レーザー法による粒子径の測定は、ブラウン運動している液体中の粒子に、He-Neレーザー光を照射して、レーリー散乱により光が散乱され粒子の運動によりドップラーシフトするという原理に基づく光散乱法によるものである。

【0012】本発明においては、アルミナゾルから溶媒を除去して得たキセログルが、平均細孔径が40Å以上であることが好ましい。平均細孔半径が40Åに満たない場合は、インク中の色素のうち分子の大きなものを十分吸収しないおそれがあるので、好ましくない。より好ましい平均細孔半径は、50~70Åである。さらに、このキセログルにおいて、細孔半径が100Å以下の細孔容積が0.3cc/g以上であることが好ましい。この細孔容積が0.3cc/g未満の場合は、インク吸収量が不足するおそれがあるので好ましくない。細孔半径が100Å以下の細孔容積が0.4~0.8cc/gである場合は、さらに好ましい。なお、本発明における細孔径分布の測定は、窒素吸脱着法による。

【0013】本発明のように、1次粒子が凝集しやすいアルミナゾルの場合、アルミナ水和物の凝集体を解膠しても、2次粒子の直径が1000nm以上のゾルが得られるに過ぎない。あるいは、解膠剤の選定によっては、1次粒子が単分散に近い形で分散したゾルは得られるが、この場合、上述のように多孔質層は緻密なものになってしまう。

【0014】1次粒子が凝集しやすいアルミナゾル2次粒子に、機械的手段で強い力を与えることにより分散処理して2次粒子の大きさを小さくすることができる。ここで、分散とは、2次粒子を破碎してより細かくする操作であるが、1次粒子の粒子径については変化をもたらさない。

【0015】分散処理の方法は、特に限定されることなく種々の方法が採用される。例えば、ゾルに機械的攪拌により強い剪断力を与えるタイプの分散機を用いることができる。この場合、剪断だけでなく、キャビテーション等の機構を併用することもできる。特に、超音波振動子を利用した分散装置は、アルミナゾルに有効で、短い時間で2次粒子の微細化が可能であるので好ましい。

【0016】分散装置としては、高速に回転するタービンとステーターで構成され、タービンはステーター内部の放射状パッフルの内周を、精密かつ均等な間隙を保ちながら高速に回転し、強力な剪断力、衝撃、乱流の働きにより分散する装置が使用できる。また、コロイド溶液中に集中的に強力な超音波エネルギーを発生して、特にキャビテーションによって生じる、衝撃的、瞬間的な高圧の働きにより分散する装置も使用できる。

【0017】分散処理は、アルミナゾルを上記のような

4

分散装置に通して行う。アルミナ水和物の凝集体を解膠する際に、解膠と分散処理を同時に行うこともできる。

【0018】アルミナ水和物の凝集体を製造する方法は、特に限定されず、無機化合物から合成する方法も有機アルミニウム化合物から合成する方法のいずれも採用できる。特に、アルミニウムのアルコキシドを加水分解する方法は、1次粒子径の大きなペーマイトを得ることが容易なので好ましい。

【0019】本発明のアルミナゾルは、基材上に塗布して乾燥することにより、擬ペーマイトの多孔質層を形成することができる。擬ペーマイトは、インク中の色素吸着性が高く、溶媒の吸収性が高いので、このような多孔質層は、記録シートに好ましく使用することができる。以下、本発明のアルミナゾルを用いて記録シートを製造するのに好ましい方法を説明する。

【0020】基材としては特に限定されず、種々のものを使用することができる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルジアセテート等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ETFE等のフッ素系樹脂など種々のプラスチックあるいは各種ガラスを好ましく使用することができる。また、アルミナ水和物層の接着強度を向上させる目的で、コロナ放電処理やアンダーコート等を行うこともできる。基材に透明なものを使用した場合は、OHP用などにも好適に使用できる透明な記録シートが得られる。基材が不透明であっても、色濃度が高く、にじみやかすれの少ない、きれいな印刷が可能である。

【0021】アルミナゾルだけでは、擬ペーマイト多孔質層の機械的強度が不足するおそれがあるので、アルミナゾルにバインダーを混合して基材に塗布するのが好ましい。バインダーとしては、でんぶんやその変性物、ポリビニルアルコールおよびその変性物、SBRラテックス、NBRラテックス、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の有機物を用いることができる。

【0022】バインダーの使用量は、擬ペーマイトの5~50重量%程度を採用するのが好ましい。バインダーの使用量が、5重量%未満の場合は、擬ペーマイト層の強度が不十分になるおそれがあり、逆に50重量%を超える場合は、色素の吸着性が不十分になるおそれがあるのでそれぞれ好ましくない。

【0023】基材上に塗布する手段は、例えば、ペーマイトゲルにバインダーを混合してスラリー状とし、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーターなどを用いて塗布し、乾燥する方法を採用することができる。

【0024】擬ペーマイト多孔質層の厚さは、用途に応じて適宜選択されるが、一般には0.5~50μmを採用するのが好ましい。多孔質層の厚さが0.5μmに満たない場合は、色素を十分吸着しないおそれがあり、5

0  $\mu\text{m}$ を超える場合は、多孔質の透明性が損なわれたり層の強度が低下するおそれがあるので、それぞれ好ましくない。

#### 【作用】

【0025】アルミナゾルを基材上に塗布して得られた多孔質層においては、1次粒子はあまり光の散乱には寄与しないものと考えられる。ヘイズは、2次粒子間の空隙の部分の散乱に大きく影響されるものと推定される。ヘイズはこのようにして形成された多孔質層は、インクの吸収性が高く、かつ、透明性が高い。分散処理を施さず、2次粒子の直径が大きなアルミナゾルを塗布して得られた多孔質層に比べると、特にヘイズが少ない点で優れている。

#### 【0026】

#### 【実施例】

##### 実施例1

容量2000ccのガラス製反応器（セパラブルフラスコ、攪拌羽根、温度計付き）に、イオン交換水810gとイソプロパノール675gを仕込み、マントルヒーターにより液温を75℃に加熱した。攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド306.4gを添加し、液温を75～78℃に保持しながら20時間加水分解を行った。次いで、イソプロピルアルコールを留去しながら95℃まで昇温し、酢酸9gを添加して95℃で40時間解膠した。さらにこの液を濃縮し、固形分濃度15%の白色のアルミナゾルを得た。

【0027】このゾルをレーザー法で測定した平均粒子直径は280nmであった。このゾルの乾燥物は、粉末X線回折によると、擬パーマイトであった。窒素吸脱着法で測定したところ、10～100Åの半径の細孔容積

は0.75cc/gで、平均細孔半径は65Åであった。パーマイト粒子の(010)面に垂直な方向の結晶厚みは80Åであった。

【0028】このゾル10重量部（固形分）、ポリビニルアルコール3重量部（固形分）および水からなる、固形分約10重量%のコート液を調製し、ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ100 $\mu\text{m}$ ）にバーコーターを用いて、乾燥時の厚さが5 $\mu\text{m}$ になるように塗布乾燥して、記録シートを得た。このシートのヘイズは2.8であった。

【0029】次に、上述のアルミナゾルを、超音波ホモジナイザー（日本精機社製；US-600T）により20分間分散処理した。透明性の良好なアルミナゾルが得られた。このゾルのレーザー法による、平均粒子直径は、85nmであった。同様に塗布したところ、ヘイズは1.6であった。

#### 【0030】実施例2

実施例1の合成アルミナゾル3リットルを、タービンとステーターからなる分散機（特殊機化工業社製；O型）を用いて、7000rpmで1時間処理したところ、レーザー法による平均粒子直径180nmのアルミナゾルを得た。同様にポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布したところ、ヘイズは2.3であった。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明のアルミナゾルは、基材上に塗布したときにインクの吸収性に優れた透明な多孔質層を形成することができる。特にヘイズが低いという特長を有する。この記録シートは、色素の吸収性定着性が良好で、かつ、透明性も良好である。